

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102114

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) IntCl <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/10	L A M			
	L A G			
C 0 8 K 3/00				
C 0 8 L 3/02	L A V			
29/04	L G S			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-248081

(22) 出願日 平成5年(1993)10月4日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 山内 達夫

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 生分解性組成物

(57) 【要約】

【目的】 繊維、樹脂およびフィルム等に容易に成形することが可能で、生分解性に優れたセルロースエステル系組成物を提供すること。

【構成】 セルロースエステル、でんぷん類および可塑剤を含む生分解性組成物であって、該生分解性組成物中の可塑剤の含有率が30～70重量%、かつセルロースエステルとでんぷん類の重量比率が99:1～20:80である。

(2)

特開平7-102114

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースエステル、でんぶん類および可塑剤を含む生分解性組成物であって、該生分解性組成物中の可塑剤の含有率が30～70重量%、かつセルロースエステルとでんぶん類の重量比率が99：1～20：80であることを特徴とする生分解性組成物。

【請求項2】 生分解性組成物が、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレイ、シリカ、アルミナ、ガラス粉、カオリン、マイカ、木材、セルロース、ポリビニルアルコール、キチン、キトサン、コラーゲン、フィブリンおよびケラチンからなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含む組成物である請求項1記載の生分解性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、繊維、樹脂およびフィルム等に容易に成形することが可能で、生分解性に優れたセルロースエステル系組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、合成繊維や合成樹脂、フィルムは安価ですぐれた耐久性と機械的強度を持つため、各種用途に大量に用いられている。

【0003】 しかしながら、これら成形物が自然界に廃棄された場合には分解されずにそのまま残存し、環境汚染の原因となるため、重大な社会問題として注目を浴びている。

【0004】 上記問題を解決するためには、成形物が土中や水中に存在する微生物によって生分解されることが必要であり、生分解速度を調整することのできる組成物の開発が進められている。

【0005】 例えば、特開平4-142344号公報には、セルロースエステルに可塑剤およびポリエステルを混合した合成樹脂材料が開示されているが、該合成樹脂材料は該公報第4頁右下欄第5行～同第6行に記載の如く、「肉厚1mmの成形物が崩壊して小部分も発見できなくなるまでの期間は1年から5年」という長期間を要するものであり、環境汚染の防止という点からは十分な生分解性を有しているとは言い難い。

【0006】 一方、特開平5-32822号公報、特開平4-353537号公報あるいは特開平4-248851号公報には、エチレン-ビニルアルコール共重合体あるいは脂肪族ポリエステルとでんぶん類を配合してなる生分解生組成物が開示されている。

【0007】 しかしながら、該組成物は被配合物であるエチレン-ビニルアルコール共重合体あるいは脂肪族ポリエステルとでんぶん類の相溶性が不良であるため、成形性や物性が劣るという欠点を有していた。

【0008】 即ち従来は、成形性や物性を低下させることなく、特に短期間で生分解性に優れた樹脂組成物の配合は提案されていない。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記従来技術の有する問題点を解消し、繊維、樹脂およびフィルム等に容易に成形することが可能で、生分解性に優れたセルロースエステル系組成物を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが上記目的を達成するため鋭意検討した結果、セルロースエステルおよび該セルロースエステルとの相溶性に優れたでんぶん類という新規な配合組成を採用する時、所望の生分解性樹脂組成物が得られることを究明した。

【0011】 かくして本発明によれば、セルロースエステル、でんぶん類および可塑剤を含む生分解性組成物であって、該生分解性組成物中の可塑剤の含有率が30～70重量%、かつセルロースエステルとでんぶん類の重量比率が99：1～20：80であることを特徴とする生分解性組成物が提供される。

【0012】 以下、本発明の構成要件を詳細に説明する。本発明に使用するセルロースエステルとは、セルロースの水酸基の一部または全部をエステル基で置換したものをいい、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートなどが例示できる。

【0013】 これらのセルロースエステルは単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0014】 また、上記セルロースエステルに配合するでんぶん類としては、トウモロコシ、小麦、馬鈴薯、米、タピオカ、甘藷などから得られる生でんぶんの他、αでんぶん等の物理的に変性されたでんぶん、デキストリンやアミロース等の酵素変性でんぶん、酸化でんぶん等の化学的に変性されたでんぶん、あるいはエステル化でんぶん、エーテル化でんぶん、架橋でんぶん等のでんぶん誘導体が例示される。

【0015】 本発明においては、上記セルロースエステルとでんぶん類の重量比率が99：1～20：80となるように配合することが肝要である。

【0016】 セルロースエステルの重量比率が99を超える場合には、生分解速度が遅くなりすぎ実用に供し得ないし、一方、重量比率が20未満の場合は成形性が悪化するばかりでなく、生分解速度が速すぎて組成物が不安定になる。

【0017】 セルロースエステルとでんぶん類の配合比率は、所望の生分解速度に応じて上記範囲内で適宜設定すればよく、セルロースエステルの配合量が多くなるほど生分解速度は遅くなる。

【0018】 また、本発明に使用する可塑剤は生分解可能なものであればよく、以下のものが例示される。

## 【0019】 (1) 有機酸エステル

フタル酸エステル等の芳香族エステル、天然油脂、モノグリセライド、ジグリセライド、脂肪酸エステル、カブ

(3)

特開平7-102114

3

ロラクトン等の環状エステル、アジピン酸-エチレングリコールオリゴマー等のオリゴマーなど。

(2) 糖エステル

ソルビトールブチレート、マンニトールアセテートプロピオネートなど。

(3) 有機酸

乳酸、クエン酸、カブロン酸、酒石酸等の飽和脂肪酸、フマル酸、オレイン酸等の不飽和脂肪酸、フタル酸等の芳香族酸など。

(4) その他

エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコールの他、グリセリン、ジグリセリン、トリエチレニミン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメトキシエチルアジベート、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、トリエチレングリコールアセテート、カプロラクタムなど。

【0020】ここで、使用する可塑剤の量は、セルロースエステル、でんぷん類および可塑剤を含む組成物の合計重量に対して30~70重量%である必要がある。

【0021】可塑剤の量が70重量%を越えると得られる組成物が不安定となり、一方、30重量%未満の場合はセルロースエステルとでんぷん類の相溶性が悪くなり、成形性が低下する。また、上記可塑剤は単独で使用しても良く、また2種以上併用しても良い。

【0022】本発明の組成物には、上記成分に加えてタルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、シリカ、アルミナ、ガラス粉、カオリン、マイカ、木材、セルロース、ポリビニルアルコール、キチン、キトサン、コラーゲン、フィブリン、ケラチンからなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を配合しても良い。

【0023】上記添加剤を加えることによって、強度などの機械的性質をはじめ種々の性能を向上させることができる。但し、添加剤の量が多すぎると成形性が低下するので、高々50重量%までに止めるのが好ましい。

【0024】この他、本発明の組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で安定剤や改質剤などを配合することもできる。

【0025】かくして得られる本発明の組成物は、良好な成形性を有しているので樹脂成形体、フィルム、繊維などの任意の形状に成形することが可能であり、しかも得られた成形体は優れた生分解性を示す。

【0026】

【作用】本発明においては、セルロースエステルとでんぷん類という新規な配合組成を採用することにより、組成物の成形性を向上させるとともに、優れた生分解性を発現させている。

4

【0027】即ち、被配合物の基本骨格と同じ構造を有する配合物を配合することにより、被配合物と配合物の相溶性を向上させているので、可塑剤の影響を最小限に抑えることができ、それぞれの構成成分が本来有している特性が相乗的に発現されるのである。

【0028】本発明の組成物においては、セルロースエステルが主として成形性を、また、でんぷん類が主として生分解性を律しており、この両者を組み合わせることによって良好な成形性と優れた生分解性を有する組成物が得られるのである。

【0029】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中に示した物性は下記の方法により測定したものである。

【0030】(1) 成形性

孔径0.75mmφの内形単孔紡糸口金を備えた溶融紡糸機を用い、ペレット化した組成物を口金温度220℃で吐出して直径0.4mmのモノフィラメントを得るに際し、紡糸性を下記の4段階で判定して成形性の尺度とした。

- A; 全く問題なく紡糸可能
- B; 若干の着色が見られるが紡糸可能
- C; 断糸が多発し、紡糸困難
- D; 組成物が著しく分解し、紡糸不可能

【0031】(2) 生分解性

直径0.4mmのモノフィラメントを、大阪府茨木市耳原3丁目4番1号の帝人株式会社大阪研究センター内で採取した土の中に埋め、温度を30℃に保ち、充分な湿度下に3ヶ月保持して、その分解の程度を下記の4段階で評価した。

- a; ほとんど分解し、フィラメントの形状が確認できない
- b; 形状は確認できるが、著しく損傷されている
- c; フィラメントの一部に損傷がみられる
- d; ほとんど分解がみられない

【0032】

【実施例1】セルロースジアセテートフレーク、局鈴等でんぷんおよび表1に示す可塑剤を所定量混合した後、スクリュウ型押出機を用いて混練、押出を行ない、ペレットとした。

【0033】得られたペレットを、孔径0.75mmφの内形単孔紡糸口金を備えた溶融紡糸機を用い、口金温度220℃で吐出して直径0.4mmのモノフィラメントとした。

【0034】モノフィラメントを得る際の成形性および得られたモノフィラメントの生分解性を併せて表1に示す。

【0035】

【表1】

(4)

特開平7-102114

5

6

実験NO.	1	2	3	4	5	6
セルロース ジアセテート (g)	60	40	25	15	50	50
馬鈴薯でんぶん (g)	40	60	75	85	50	50
可塑剤 (g) PEG400 フタル酸ジメチル グリセリン	70 20	100 20	150 20	200	25	25 25
可塑剤の重量比 (%)	47	55	63	67	20	33
混練、押出温度 (℃)	215	210	207	205	220	220
成形性	A	A	A	D	D	A
生分解性	b	a	a	—	—	b

(実験NO. 4、5は比較例)

【0036】

【実施例2】実施例1において、可塑剤の種類を表2に  
示す如く変更した以外は実施例1と同様に実施した。

【0037】モノフィラメントを得る際の成形性および 30

得られたモノフィラメントの生分解性を併せて表2に示す。

【0038】

【表2】

(5)

特開平7-102114

7

8

実験NO.	7	8	9	10	11	12	13
セルロース ジアセテート (g)	50	50	50	50	50	50	60
馬鈴薯でんぷん (g)	50	50	50	50	50	50	40
可塑剤 (g)							
フタル酸ジメチル	25	25	25	25	25	50	
フタル酸ジオクチル	25						
セバシン酸ジオクチル		25					70
トリアセチン			25				
スルホラン				25			
マレイン酸ジエチル					25		
可塑剤の重量比 (%)	33	33	33	33	33	33	41
混練、押出温度 (℃)	220	220	220	220	220	220	220
成形性	A	A	A	A	A	A	A
生分解性	c	b~c	b~c	b	b~c	c	b~c

【0039】

【実施例3】実施例1において、表3に示す添加剤を添加した以外は実施例1と同様に実施した。

【0040】モノフィラメントを得る際の成形性および

得られたモノフィラメントの生分解性を併せて表3に示す。

【0041】

【表3】

(6)

特開平7-102114

9

10

実験NO.	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9
セルロース ジアセテート (g)	50	50	60	50	100	25
馬鈴薯でんぷん (g)	50	50	40	50	-	75
可塑剤 (g)						
PEG400			70			200
フタル酸ジメチル	25	25		25	40	20
グリセリン	25	25	20	25		30
可塑剤の重量比 (%)	33	33	47	33	29	71
添加剤 (%)						
タルク	30			75		
セルロース		30				
水			4			
混練、押出温度 (℃)	220	220	207	220	220	200
成形性	A	A	B	C	C	D
生分解性	a	a	b	b	d	-

(実験NO. 18、19は比較例)

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、繊維、樹脂およびフィ

ルム等に容易に成形することが可能で、生分解性に優れたセルロースエステル系組成物が提供される。